

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

03.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。  
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年 1 2 月   3 日  
Date of Application:

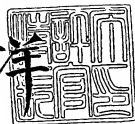
出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 4 0 3 9 0 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 3 - 4 0 3 9 0 1 ]

出 願 人      株式会社カネカ  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   1 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 1 2 3 0 2

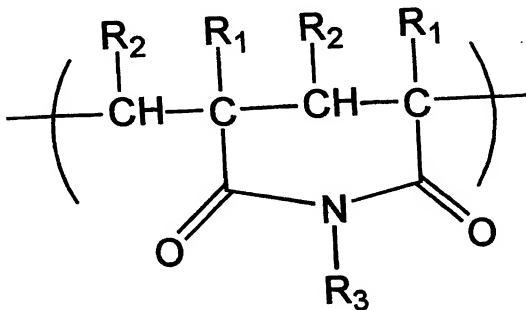
【書類名】 特許願  
【整理番号】 B030499  
【提出日】 平成15年12月 3日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B29D 7/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1  
    【氏名】 日色 知樹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1  
    【氏名】 関口 泰広  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1  
    【氏名】 川端 裕輔  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000000941  
    【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社  
    【代表者】 武田 正利  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 005027  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

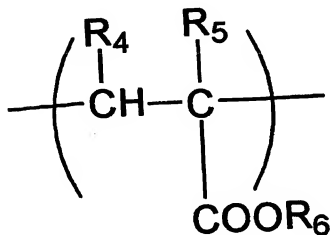
下記一般式 (1)、(2)、(3) で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂からなり、該熱可塑性樹脂の配向複屈折が 0.0001 以下であることを特徴とする偏光子保護フィルム。

【化 1】



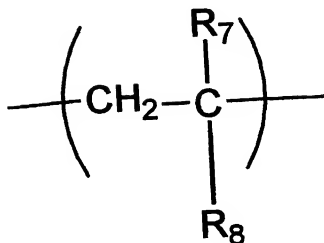
(ここで、 $R_1$  および  $R_2$  は、それぞれ独立に、水素または炭素数 1～8 のアルキル基を示し、 $R_3$  は、炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 3～12 のシクロアルキル基、または炭素数 6～10 のアリール基を示す。)

【化 2】



(ここで、 $R_4$  および  $R_5$  は、それぞれ独立に、水素または炭素数 1～8 のアルキル基を示し、 $R_6$  は、炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 3～12 のシクロアルキル基、または炭素数 6～10 のアリール基を示す。)

【化3】



(ここで、 $\text{R}_7$ は、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、 $\text{R}_8$ は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

【請求項2】  
熱可塑性樹脂の配向複屈折が0.00001以下であることを特徴とする、請求項1記載の偏光子保護フィルム。

【請求項3】  
熱可塑性樹脂における、一般式(1)で示される繰り返し単位と、一般式(3)で示される繰り返し単位の重量比が、2.0:1.0～4.0:1.0の範囲にあることを特徴とする、請求項1または2記載の偏光子保護フィルム。

【請求項4】  
熱可塑性樹脂の光弾性係数が $10 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下であることを特徴とする請求項1～3記載の偏光子保護フィルム。

【請求項5】  
熱可塑性樹脂のガラス転移温度が $120^\circ\text{C}$ 以上であることを特徴とする請求項1～4記載の偏光子保護フィルム。

【請求項6】  
請求項1～5記載の偏光子保護フィルムを用いた偏光板。

【書類名】明細書

【発明の名称】偏光子保護フィルムおよびその製造方法、ならびにそれを用いた偏光板

【技術分野】

【0001】

本発明は偏光子保護フィルムおよびその製造方法、ならびにそれを用いた偏光板に関する。

【背景技術】

【0002】

直線偏光板は、通過する光のうちで特定の振動方向をもつ直線偏光のみを透過させ、その他の直線偏光を遮蔽する機能を有する材料であり、例えば液晶表示装置を構成する部品の一つとして広く使用されている。このような直線偏光板としては、偏光子フィルムと偏光子保護フィルムとが積層された構成をもつものが一般的に使用されている。

【0003】

前記偏光子フィルムとは、特定の振動方向をもつ直線偏光のみを透過する機能を有するフィルムであり、例えばポリビニルアルコール（以下PVAという）フィルム等を延伸し、ヨウ素や二色性染料などで染色したフィルムが一般に使用されている。

【0004】

前記偏光子保護フィルムとは、偏光子フィルムを保持して偏光板全体に実用的な強度を付与するなどの機能を担うものであり、例えばトリアセチルセルロース（以下TACという）フィルムなどが一般に使用されている。

【0005】

偏光子保護フィルムにおいては、不要な位相差をもつフィルムは好ましくない。これは、たとえ偏光子フィルムが高精度の直線偏光機能を有するものであっても、偏光子保護フィルムの位相差や光軸のズレは、偏光子フィルムを通過した直線偏光に精円偏光性を与えてしまうからである。前述のTACフィルムも基本的には位相差が小さい。しかしながら、TACフィルムは、外部応力の作用によって位相差を生じやすいフィルムである。このため、特に、大型の液晶表示装置において、周辺部のコントラストが低下するなどの問題を抱えている。TACフィルムよりも光弾性係数の小さいフィルム素材を偏光子保護フィルムとして用いる試みがなされている。

【0006】

一例を挙げると（例えば、特許文献1参照）、 $80^{\circ}\text{C}$ 、 $90\%\text{RH}$ の透湿率が $20\text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{ h r}$ 以下で、かつ光弾性係数が $1\times 10^{-10}\text{ cm}^2/\text{N}$ 以下である保護フィルムが開示されている。

【0007】

ところで近年、透明性樹脂材料として、環状オレフィンの単独重合体（又はその水素添加物）、環状オレフィンを環状オレフィン以外のオレフィンと共重合した環状オレフィン系共重合体（又はその水素添加物）等が提案されている。

【0008】

これらの重合体は、低複屈折性、低吸湿性、耐熱性などの特徴を有しており、光学材料として開発が進められている。これらの重合体は、光弾性係数が比較的小さいため、環境の変化に対しても光学的特性が変化しにくいことが報告されている。

【0009】

ところが、一般にこのような環状オレフィン系の重合体は、合成に複雑なルートを必要とすることから、価格が高いという問題があった。また、このような環状オレフィン系重合体は、溶媒に対する溶解度が低いという問題があった。そこで、このような重合体をフィルム化しようとする場合、押出法が用いられているが、押出法では表面性が溶液流延法に比べ低下することから、特に、表面性を要求される分野には適用しにくいとの問題があった。

【0010】

グルタルイミド構造単位を有する樹脂は、透明性、耐熱性に優れるとともに、光弾性係

数が小さいことから、光学材料としての適用が検討されている。例えば、特許文献2には、グルタルイミドアクリル樹脂からなる光学フィルムが開示されている。ところが、グルタルイミドアクリル樹脂はフィルムにした場合の強度が低いという問題があった。

#### 【0011】

光学フィルムとして、実質的に配向複屈折を有さないフィルムを用いる試みがなされている。例えば、特許文献3には、正の配向複屈折を有するグルタルイミドアクリル系樹脂と負の配向複屈折を有するスチレン系樹脂をブレンドしたフィルムが開示されている。このような樹脂は、環境変化によって位相差が発現しにくいという特徴があるが、ブレンド体であるために、製造工程が複雑となったり、得られたフィルムの性能（例えば耐溶剤性等）が低下するといった問題があった。

【特許文献1】特開平7-77608号公報

【特許文献2】特開平6-256537号公報

【特許文献3】WO01/37007号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0012】

本発明の目的は、前記従来技術の問題を改善し、製造が容易であり、耐熱性、強度、透湿性に優れ、かつ光弾性係数が十分に小さく、実質的に配向複屈折を有さない偏光子保護フィルムおよびその製造方法を提供するものである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0013】

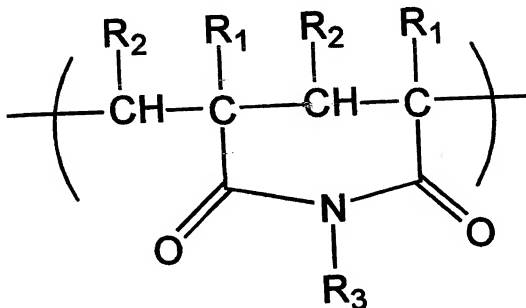
本発明は、製造が容易であり、耐熱性、強度、透湿性に優れ、かつ光弾性係数が十分に小さく、実質的に配向複屈折を有さない偏光子保護フィルムを得るために、特定の構造を有する熱可塑性樹脂からなるフィルムを用いることが極めて有効であることを見いだしたことに基づくものである。

#### 【0014】

すなわち本発明は、下記一般式（1）、（2）、（3）で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂からなり、該熱可塑性樹脂の配向複屈折が0.0001以下であることを特徴とする偏光子保護フィルム（請求項1）、

#### 【0015】

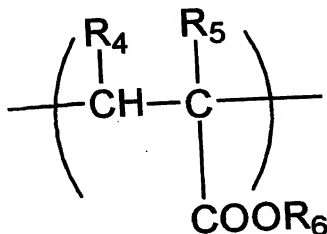
#### 【化1】



(ここで、 $R_1$ および $R_2$ は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、 $R_3$ は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

【0016】

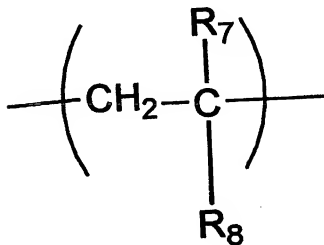
【化2】



(ここで、 $R_4$ および $R_5$ は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、 $R_6$ は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

【0017】

【化3】



(ここで、 $R_7$ は、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、 $R_8$ は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

請求項1の熱可塑性樹脂の配向複屈折が0.00001以下であることを特徴とする偏光子保護フィルム(請求項2)、

請求項1または2の熱可塑性樹脂における、一般式(1)で示される繰り返し単位と、一般式(3)で示される繰り返し単位の重量比が、2.0:1.0～4.0:1.0の範

出証特2004-3123027

囲にあることを特徴とする偏光子保護フィルム（請求項 3）、  
 請求項 1～3 の熱可塑性樹脂の光弾性係数が  $10 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$  以下であることを特  
 徴とする偏光子保護フィルム（請求項 4）、  
 請求項 1～4 の熱可塑性樹脂のガラス転移温度が  $120^\circ\text{C}$  以上であることを特徴とする  
 請求項 1～4 記載の偏光子保護フィルム（請求項 5）、  
 請求項 1～5 の偏光子保護フィルムを用いた偏光板（請求項 6）、に関する。

【発明の効果】

【0018】

製造が容易であり、耐熱性、強度、透湿性に優れ、かつ光弾性係数が十分に小さく、実  
 質的に配向複屈折を有さない偏光子保護フィルムおよびその製造方法を提供する。本発明  
 の偏光子保護フィルムを用いることで、大型の液晶表示装置においても、周辺部のコント  
 ラストが低下することがない、良好な表示を実現する。

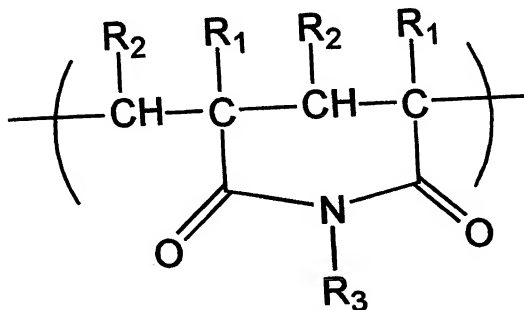
【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明の偏光子保護フィルムは、下記一般式（1）、（2）、（3）で表される繰り返し  
 単位を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂からなり、該熱可塑性樹脂の配向複屈折  
 が  $0.0001$  以下であることを特徴としている。

【0020】

【化1】

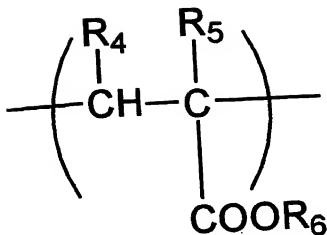


（ここで、 $R_1$  および  $R_2$  は、それぞれ独立に、水素または炭素数 1～8 のアルキル基を示  
 し、 $R_3$  は、炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 3～12 のシクロアルキル基、または  
 炭素数 6～10 のアリール基を示す。）

【0021】



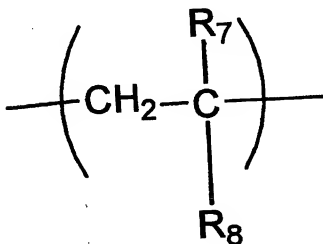
【化2】



(ここで、 $\text{R}_4$ および $\text{R}_5$ は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、 $\text{R}_6$ は、炭素数1～8のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

【0022】

【化3】



(ここで、 $\text{R}_7$ は、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、 $\text{R}_8$ は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

本発明の熱可塑性樹脂を構成する、第一の構成単位としては、下記一般式(1)で表されるグルタリミド単位である。

【0023】

好ましいグルタリミド単位としては、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ が水素またはメチル基であり、 $\text{R}_3$ が水素、メチル基、またはシクロヘキシル基である。 $\text{R}_1$ がメチル基であり、 $\text{R}_2$ が水素であり、 $\text{R}_3$ がメチル基である場合が、特に好ましい。

【0024】

該グルタリミド単位は、単一の種類でもよく、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ が異なる複数の種類を

出証特2004-3123027

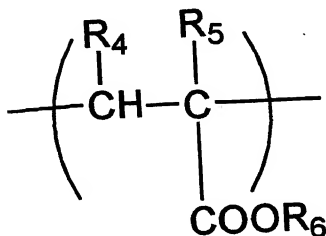
含んでいても構わない。

【0025】

本発明の熱可塑性樹脂を構成する、第二の構成単位としては、下記一般式(2)で表されるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル単位である。

【0026】

〔化2〕



(ここで、 $\text{R}_4$ および $\text{R}_5$ は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、 $\text{R}_6$ は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

好ましいアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル構成単位としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等が挙げられる。これらの中でメタクリル酸メチルが特に好ましい。

【0027】

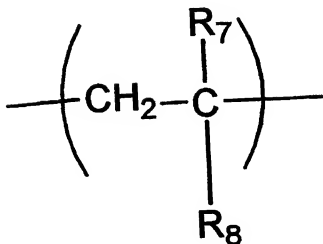
これら第二の構成単位は、単一の種類でもよく、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ が異なる複数の種類を含んでいてもかまわない。

【0028】

本発明の熱可塑性樹脂を構成する、第三の構成単位としては、下記一般式(3)で表される芳香族ビニル単位である。

【0029】

【化3】



(ここで、 $\text{R}_7$ は、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、 $\text{R}_8$ は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

好ましい芳香族ビニル構成単位としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等が挙げられる。これらの中でスチレンが特に好ましい。

【0030】

これら第三の構成単位は、単一の種類でもよく、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ が異なる複数の種類を含んでいてもかまわない。

【0031】

熱可塑性樹脂の、一般式(1)で表されるグルタリミド単位の含有量は、熱可塑性樹脂の20重量%以上が好ましい。グルタリミド単位の、好ましい含有量は、20重量%から95重量%であり、より好ましくは40～90重量%、さらに好ましくは、50～80重量%である。グルタリミド単位がこの範囲より小さい場合、得られるフィルムの耐熱性が不足したり、透明性が損なわれることがある。また、この範囲を超えると不必要に耐熱性が上がりフィルム化しにくくなる他、得られるフィルムの機械的強度は極端に脆くなり、また、透明性が損なわれることがある。

【0032】

熱可塑性樹脂の、一般式(3)で表される芳香族ビニル単位の含有量は、熱可塑性樹脂の総繰返し単位を基準として、10重量%以上が好ましい。芳香族ビニル単位の、好ましい含有量は、10重量%から40重量%であり、より好ましくは15～30重量%、さらに好ましくは、15～25重量%である。芳香族ビニル単位がこの範囲より大きい場合、得られるフィルムの耐熱性が不足するとともに、光弾性係数が大きくなることがあり、この範囲より小さい場合、フィルムの機械的強度が低下することがある。また、芳香族ビニル単位がこの範囲を外れた場合、実質的に配向複屈折を有さないフィルムを得ることが困難となる。

【0033】

本発明の熱可塑性樹脂には、必要に応じ、更に、第四の構成単位が共重合されていてもかまわない。第四の構成単位として、アクリロニトリルやメタクリロニトリル等のニトリル系単量体、マレイミド、 $N$ -メチルマレイミド、 $N$ -フェニルマレイミド、 $N$ -シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド系単量体を共重合してなる構成単位を用いることができる。これらは熱可塑性樹脂中に、直接共重合してあっても良く、グラフト共重合してあってもかまわない。

【0034】

グルタリイミド樹脂は、米国特許3284425号、米国特許4246374号、特開平2-153904号公報等に記載されており、イミド化可能な単位を有する樹脂としてメタクリル酸メチルエステルなどを主原料として得られる樹脂を用い、該イミド化可能な単位を有する樹脂をアンモニアまたは置換アミンを用いてイミド化することにより得られることが知られている。

#### 【0035】

本発明の熱可塑性樹脂は、例えば、メタクリル酸メチルとスチレンの共重合体（以下、MS樹脂と呼ぶ）を、上記の方法でイミド化することにより得ることができる。本発明では、スチレン含有量10重量%から40重量%のMS樹脂をイミド化するのが好ましく、スチレン含量15~30重量%のMS樹脂をイミド化するのがより好ましく、スチレン含量15~25重量%のMS樹脂をイミド化するのが更に好ましい。

#### 【0036】

また、熱可塑性樹脂は、 $1 \times 10^4$ ないし $5 \times 10^5$ の重量平均分子量を有することが好ましい。重量平均分子量が上記の値以下の場合には、フィルムにした場合の機械的強度が不足し、上記の値以上の場合には、溶融時の粘度が高く、フィルムの生産性が低下することがある。

#### 【0037】

熱可塑性樹脂のガラス転移温度は100℃以上であることが好ましく、120℃以上であることがより好ましく、130℃以上であることが更に好ましい。

#### 【0038】

本発明の熱可塑性樹脂には、必要に応じて、他の熱可塑性樹脂を添加することができる。

#### 【0039】

本発明の熱可塑性樹脂は光弾性係数が小さいことを特徴としている。本発明の熱可塑性樹脂の光弾性係数は、 $20 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下であることが好ましく、 $10 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下であることがより好ましく、 $5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下であることが更に好ましい。

#### 【0040】

光弾性係数の絶対値が $20 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ より大きい場合は、光漏れが起きやすくなり、特に高温高湿度環境下において、その傾向が著しくなる。

#### 【0041】

光弾性係数とは、等方性の固体に外力を加えて応力（ $\Delta F$ ）を起こさせると、一時的に光学異方性を呈し、複屈折（ $\Delta n$ ）を示すようになるが、その応力と複屈折の比を光弾性係数（ $c$ ）と呼び、次式

$$c = \Delta n / \Delta F$$

で示される。

#### 【0042】

本発明において、光弾性係数はセナルモン法により、波長515nmにて、23℃、50%RHにおいて測定した値である。

#### 【0043】

本発明の偏光子保護フィルムは、実質的に配向複屈折を有さないことを特徴としている。配向複屈折とは所定の温度、所定の延伸倍率で延伸した場合に発現する複屈折のことをいい、この明細書中では、特にことわりのない限り、熱可塑性樹脂のガラス転移温度+5℃の温度で、100%延伸した場合に発現する複屈折のことをいう。

#### 【0044】

実質的に配向複屈折を有さないフィルムを得るためには、熱可塑性樹脂中の各構成単位量を調節する必要がある、一般式（1）で示される繰り返し単位と、一般式（3）で示される繰り返し単位が、重量比で2.0:1.0~4.0:1.0の範囲にあることが好ましく、2.5:1.0~4.0:1.0の範囲がより好ましく、3.0:1.0~3.5:1.0の範囲が更に好ましい。この範囲を外れた場合、実質的に配向複屈折を有さない

フィルムを得ることが困難となる。

#### 【0045】

配向複屈折の値としては、0.0001以下であることが好ましく、0.00001以下がより好ましい。配向複屈折が上記の値以上の場合、環境の変化に対して、安定した光学的特性が得られない。

#### 【0046】

上記熱可塑性樹脂を本発明の偏光子保護フィルムの形態に成形する方法としては、従来公知の任意の方法が可能である。例えば、溶液流延法および溶融押出法等などが挙げられる。そのいずれをも採用することができる。溶液流延法は、樹脂の劣化が少なく、表面性の良好なフィルムの作成に適しており、溶融成形法は生産性良くフィルムを得ることができる。溶液流延法の溶剤としては、塩化メチレン等が好適に使用できる。溶融成形法の例としては、溶融押出法、インフレーション法などが挙げられる。

#### 【0047】

本発明の偏光子保護フィルムの厚みは、好ましくは、20 $\mu$ mから300 $\mu$ mであり、より好ましくは、30 $\mu$ mから200 $\mu$ mである。さらに好ましくは、50 $\mu$ mから100 $\mu$ mである。また、フィルムの厚みムラは、好ましくは平均厚みの10%以下、より好ましくは5%以下である。

#### 【0048】

本発明の偏光子保護フィルムの光線透過率は、好ましくは85%以上、より好ましくは88%以上であり、さらに好ましくは90%以上である。また、フィルムの濁度は、好ましくは2%以下、より好ましくは1%以下、更に好ましくは0.5%以下である。

#### 【0049】

本明細書中では、説明の便宜上、上記熱可塑性樹脂をフィルム状に成形した後、延伸を施す前のフィルムを「原料フィルム」と呼ぶ。

#### 【0050】

原料フィルムは、延伸を施さずにそのまま偏光子保護フィルムとなり得るが、本発明の位相差フィルムの製造においては、上述の方法で、フィルムを成形した後、一軸延伸あるいは二軸延伸して所定の厚みのフィルムを製造することが好ましい。延伸を行うことで、フィルムの機械的特性が更に向上する。実施態様の1例を挙げれば、このような溶融押出成形で厚み150 $\mu$ mの原料フィルムを製造した後、縦横二軸延伸により、厚み40 $\mu$ mのフィルムを製造することができる。

#### 【0051】

フィルムの延伸は、原料フィルムを成形した後、すぐに連続的に行っても良い。ここで、上記「原料フィルム」の状態が瞬間的にしか存在しない場合があり得る。瞬間的にしか存在しない場合には、その瞬間的な、フィルムが形成された後延伸されるまでの状態を原料フィルムという。また、原料フィルムとは、その後延伸されるのに十分な程度にフィルム状になっていれば良く、完全なフィルムの状態である必要はなく、もちろん、完成したフィルムとしての性能を有さなくても良い。また、必要に応じて、原料フィルムを成形した後、一旦フィルムを保管もしくは移動し、その後フィルムの延伸を行っても良い。原料フィルムを延伸する方法としては、従来公知の任意の延伸方法が採用され得る。具体的に、例えば、テンターを用いた縦延伸、ロールを用いた縦延伸、およびこれらを逐次組み合わせた逐次二軸延伸等がある。また、縦と横を同時に延伸する同時二軸延伸方法も採用可能である。ロール縦延伸を行った後、テンターによる横延伸を行う方法を採用しても良い。

#### 【0052】

本発明の偏光子保護フィルムは、一軸延伸フィルムの状態でも最終製品とすることができ、さらに、延伸工程を組み合わせて行って二軸延伸フィルムとしても良い。二軸延伸を行う場合、必要に応じて、縦延伸と横延伸の温度や倍率などの延伸条件が同等であってもかまわなく、また、意図的に変えることにより、フィルムに機械的な異方性を付与してもかまわない。

## 【0053】

フィルムの延伸温度および延伸倍率は、得られたフィルムの機械的強度および表面性、厚み精度を指標として適宜調整することができる。延伸温度の範囲は、DSC法によって求めたフィルムのガラス転移温度を $T_g$ としたときに、好ましくは、 $T_g - 30^\circ\text{C} \sim T_g + 30^\circ\text{C}$ の範囲である。より好ましくは、 $T_g - 20^\circ\text{C} \sim T_g + 20^\circ\text{C}$ の範囲である。さらに好ましくは、 $T_g$ 以上 $T_g + 20^\circ\text{C}$ 以下の範囲である。延伸温度が高すぎる場合、得られたフィルムの厚みむらが大きくなりやすい上に、伸び率や引裂伝播強度、耐疲労等、力学的性質の改善も不十分になりやすい。また、フィルムがロールに粘着するトラブルが起りやすい。逆に、延伸温度が低すぎる場合、延伸フィルムの濁度が高くなりやすい。また、極端な場合には、フィルムが裂ける、割れる等の工程上の問題を引き起こしやすい。好ましい延伸倍率は、延伸温度にも依存するが、1.1倍から3倍の範囲で選択される。より好ましくは、1.3倍 $\sim$ 2.5倍である。さらに好ましくは、1.5倍 $\sim$ 2.3倍である。

## 【0054】

また、フィルム化の際に、必要に応じて熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤等の加工性改良剤、あるいは、フィラーなどの公知の添加剤やその他の重合体を含有していてもかまわない。特に、フィルムの滑り性を改善する目的でフィラーを含有させても良い。フィラーとして、無機または有機の微粒子を用いることができる。無機微粒子の例としては、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムなどの金属酸化物微粒子、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウムなどのケイ酸塩微粒子、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、およびリン酸カルシウムなどを用いることができる。有機微粒子としては、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、アクリル系樹脂、架橋スチレン系樹脂などの樹脂微粒子を用いることができる。

## 【0055】

本発明の位相差フィルムに紫外線吸収剤を含有させることにより本発明の位相差フィルムの耐候性を向上する他、本発明の位相差フィルムを用いる液晶表示装置の耐久性も改善することができる。紫外線吸収剤としては、2-(2-ヒンペントリゾール-2-イル)-p-クレゾール、2-ベンゾトリゾール-2-イル-4,6-ジフェニル-2-イル、p-クレゾール、2-ベンゾトリゾール系紫外線吸収剤、2-(4,6-ジフェニル-2-イル)-p-クレゾール等のベンゾトリゾール系紫外線吸収剤、2-(4,6-ジフェニル-2-イル)-p-クレゾール等のベンゾトリゾール系紫外線吸収剤、5-[ (ヘキシル) オキシ ]-フェノールなど-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[ (ヘキシル) オキシ ]-フェノールなど-1,3,5-トリアジン系紫外線吸収剤、オクタベンゾン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤等が挙げられ、また、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート系光安定剤やビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等のヒンダードアミン系光安定剤等の光安定剤も使用できる。

## 【0056】

本発明の偏光子保護フィルムには、必要に応じて表面処理を施し、他の材料との接着性を改善することも可能である。表面処理の方法としては、従来公知の任意の方法が可能である。例えば、コロナ放電処理や火花処理などの電気的処理、低圧または常圧下でのプラズマ処理、オゾン存在下または非存在下での紫外線照射処理、クロム酸等による酸処理、ゾル処理、およびシラン系プライマー処理もしくはチタン系プライマー処理などが挙げられる。これらの方法により、フィルム表面の表面張力を $50 \text{ dyne/cm}$ 以上にするのが可能である。

## 【0057】

また、接着剤や粘着剤との親和性を改善するために、フィルムの片面。あるいは両面に、易接着層を設けることができる。好ましい易接着層としては、共重合ポリエステルや、それらのウレタン変性したもの、更には、カルボキシル基やスルホン酸基を有する共重合ポリエステルなどの他、ポリビニルアルコールなどの溶液又は水分散液を塗布乾燥した層を用いることができる。

## 【0058】

本発明の偏光子保護フィルムには、必要に応じてハードコート、アンチグレアコート、無反射コート、その他の機能性コートなどのコーティング処理を施すことも可能である。

#### 【実施例】

##### 【0059】

以下、本発明を実施例にて具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

##### 【0060】

樹脂ならびにフィルムの各物性値は以下のようにして測定した。

##### 【0061】

(1) ガラス転移温度：約5mgの試料を用い、島津製DSC測定装置を用いて、20℃から250℃まで20℃/minの昇温速度で測定し、中点法によりガラス転移温度を求めた。

##### 【0062】

(2) イミド化率：Sensir Technologies社製TravelIR測定装置を用い、1720cm<sup>-1</sup>付近のエステルカルボニル基由来の吸収と、1660cm<sup>-1</sup>付近のイミドカルボニル基由来の吸収との強度比から、イミド化率を決定した。ここで、イミド化率とは、全カルボニル基中のイミドカルボニル基の占める割合をいう。

##### 【0063】

(3) スチレン含量：Varian社製NMR測定装置Gemini-300を用い、芳香族由来の吸収と脂肪族由来の吸収の積分比から、スチレン含量を決定した。

(4) 耐溶剤性：樹脂ペレット約0.4gを2mLのトルエン中に浸漬し、24時間後の形状の変化を目視で確認した。

##### 【0064】

(5) フィルム厚さ：フィルムから10mm×150mmのサイズで試験片を切り出し、温度20℃±2℃、湿度60%±5%において、試験片の5ヶ所の厚みを、ミットヨ製デジマチックインジケーターを用いて測定し、その平均値をフィルムの厚みとした。

##### 【0065】

(6) 濁度：フィルムから50mm×50mmのサイズで試験片を切り出し、日本電色工業製濁度計NDH-300Aを用いて、温度23±2℃、湿度50±5%において測定した。

##### 【0066】

(7) 全光線透過率：JIS K7105-1981の5.5記載の方法により、日本電色工業(株)製濁度計NDH-300Aを用いて測定した。

##### 【0067】

(8) フィルム強度：フィルムから長さ150mm、幅15mmの試験片を切り出し、東洋精機製MIT耐揉抜疲労試験機を用いて、荷重300g、175回/分の条件で測定した。

##### 【0068】

(9) 光弾性係数：フィルムから20cm×1cmの短冊状に試験片を切断した。顕微偏光分光光度計(オーク製作所製TFM-120AFT-PC)を用いて、温度23±2℃湿度50±5%において、波長515nmにて測定した。測定は、フィルム的一方を固定し、他方は無荷重及び500gの荷重をかけた状態で複屈折率を測定し、得られた結果から、単位応力による複屈折率の変化量を算出した。

##### 【0069】

##### (製造例1)

市販のMS樹脂(新日鐵化学社製MS-800)を、イミド化剤としてメチルアミンを用い、イミド化樹脂を製造した。用いた押出機は口径15mmの噛合い型同方向回転式二軸押出機である。押出機の各温調ゾーンの設定温度を230℃、スクリュア回転数300rpm、MS樹脂を0.75kg/hrで供給し、メチルアミンの供給量はMS樹脂に対して40重量部とした。ホッパーからMS樹脂を投入し、ニーディングブロックによって

樹脂を溶解、充填させた後、ノズルからメチルアミンを注入した。反応ゾーンの末端にはシールリングを入れて樹脂を充填させた。反応後の副生成物および過剰のメチルアミンをベント口の圧力を $-0.02\text{ MPa}$ に減圧して脱揮した。押出機出口に設けられたダイスからストランドとして出てきた樹脂は、水槽で冷却した後、ペレタイザでペレット化した。

【0070】  
得られた樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含量を表1に示す。

【0071】

(製造例2)

MS樹脂の供給量を $1.0\text{ kg/hr}$ とした以下は、製造例1と同様に行った。

【0072】

得られた樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含量を表1に示す。

【0073】

(比較製造例1)

メチルアミンの供給量をMS樹脂に対して30部とした以外は、製造例2と同様に行った。

【0074】

得られた樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含量を表1に示す。

【0075】

(比較製造例2)

MS樹脂として新日鐵化学製MS樹脂MS-600を使用し、メチルアミンの供給量を30重量部とした以外は、製造例2と同様に行った。

【0076】

得られた樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含量を表1に示す。

【0077】

(比較製造例3)

メチルメタクリレートとN-メチルグルタルイミドからなる共重合体(N-メチルグルタルイミド含量75モル%、ガラス転移温度 $155^{\circ}\text{C}$ )62.5重量部と、アクリルニトリルの含量が28重量%であるアクリルニトリル・スチレン共重合体37.5重量部を押出機混練し、樹脂混合物を作成した。得られた樹脂混合物のガラス転移温度は $131^{\circ}\text{C}$ であった。

【0078】

【表1】

製造例	イミド化率 (mol %)	ガラス転移温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	スチレン含量 (wt %)
1	69	159	20
2	68	150	20
比較製造例1	65	142	20
比較製造例2	58	132	40

以上から、いずれの樹脂も良好な耐熱性を有していることがわかる。

【0079】

(実施例1)

製造例1で得られたイミド化樹脂を、塩化メチレン中に溶解し、約25%の樹脂溶液を調製した。得られた溶液をPETフィルム上に塗布、乾燥し、キャストフィルムを得た。

【0080】

得られたフィルムの厚さ、濁度、全光線透過率を表2示す。

【0081】

(実施例2)



製造例 2 で得られたイミド化樹脂を、実施例 1 と同様にして、キャストフィルムを作成した。

【0082】

得られたフィルムの厚さ、濁度、全光線透過率を表 2 示す。

【0083】

(比較例 1)

比較製造例 1 で得られたイミド化樹脂を、実施例 1 と同様にして、キャストフィルムを作成した。

【0084】

得られたフィルムの厚さ、濁度、全光線透過率を表 2 示す。

【0085】

(比較例 2)

比較製造例 1 で得られたイミド化樹脂を、実施例 1 と同様にして、キャストフィルムを作成した。

【0086】

得られたフィルムの厚さ、濁度、全光線透過率を表 2 示す。

【0087】

【表 2】

実施例	フィルム厚さ ( $\mu\text{m}$ )	濁度 (%)	全光線透過率 (%)
1	50	0.4	91.2
2	56	0.2	91.4
比較例 1	58	0.6	90.8
比較例 2	58	0.8	91.0

以上から、得られたフィルムは、いずれも良好な耐熱性、透明性を有しており、偏光子保護フィルムとして有用であることがわかる。

【0088】

(実施例 3)

実施例 1 で得られたフィルムから、幅 50 mm、長さ 150 mm のサンプルを切り出し、延伸倍率 50%、100% で、ガラス転移温度より 5℃ 高い温度で、延伸フィルムを作成した。

【0089】

得られたフィルムの配向複屈折を表 3 に示す。

【0090】

(実施例 4)

実施例 2 で得られたフィルムを用いた以外は、実施例 3 と同様に行った。

【0091】

得られたフィルムの配向複屈折を表 3 に示す。

【0092】

(比較例 3)

比較例 1 で得られたフィルムを用いた以外は、実施例 3 と同様に行った。

【0093】

得られたフィルムの配向複屈折を表 3 に示す。

【0094】

(比較例 4)

比較例 2 で得られたフィルムを用いた以外は、実施例 3 と同様に行った。

【0095】

得られたフィルムの配向複屈折を表 3 に示す。

【0096】

(実施例5)

実施1で得られたイミド化樹脂フィルムの光弾性係数を測定したところ、 $1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ であった。同様に、富士写真フィルム社製TACフィルムの光弾性係数を測定したところ、 $15 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ であった。

【0097】

【表3】

実施例	配向複屈折	
	50%延伸	100%延伸
3	$3.2 \times 10^{-6}$	$1.5 \times 10^{-6}$
4	$2.8 \times 10^{-6}$	$6.0 \times 10^{-6}$
比較例3	$8.1 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-4}$
比較例4	$1.9 \times 10^{-3}$	$3.4 \times 10^{-3}$

以上から、本発明のイミド化樹脂は光弾性係数が小さく、偏光子保護フィルムとして有用なことがわかる。

【0098】

(実施例6)

製造例1で得られたイミド化樹脂のトルエンへの耐溶剤性を評価したところ、若干の膨潤は見られるものの、ほぼ原型を留めていた。同様に、比較製造例3で得られた混合樹脂の耐溶剤性を評価したところ、溶解はしないものの、形状は完全に残っていなかった。

【0099】

以上から、本発明のイミド化樹脂は耐溶剤性にも優れ、偏光子保護フィルムとして有用なことがわかる。

## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 本発明は偏光子保護フィルムおよびその製造方法、ならびにそれを用いた偏光板に関する。本発明の目的は、製造が容易であり、耐熱性、強度、透湿性に優れ、かつ光弾性係数が十分に小さく、実質的に配向複屈折を有さない偏光子保護フィルムおよびその製造方法を提供するものである。

【解決手段】 本発明は、製造が容易であり、耐熱性、強度、透湿性に優れ、かつ光弾性係数が十分に小さく、実質的に配向複屈折を有さない偏光子保護フィルムを得るために、特定の構造を有する熱可塑性樹脂からなるフィルムを用いることが極めて有効であることを見いだしたことに基づくものである。一般式（１）、（２）、（３）で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂からなり、該熱可塑性樹脂の配向複屈折が 0.0001 以下であることを特徴とする偏光子保護フィルムを提供した。

【選択図】 なし

特願2003-403901

出願人履歴情報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号  
氏 名 鐘淵化学工業株式会社
2. 変更年月日 2004年 9月 1日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号  
氏 名 株式会社カネカ

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017878

International filing date: 01 December 2004 (01.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-403901  
Filing date: 03 December 2003 (03.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse